

А. А. Ходько, С. В. Снегір, В. В. Хоменко, О. Д. Мамута,
В. С. Войцехович, Н. М. Качалова

Фемтосекундна спектроскопія наведеного поглинання у фотохромних молекулах похідних діарилетенів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. А. Марченком)

Досліджено динаміку наведеного поглинання фотохромних молекул дифурилперфолуо-роциклопентенів похідних діарилетенів у розчині етанолу під дією лазерного випромінювання фемтосекундної тривалості методом “збудження–зондування”. Визначено час перемикавання відкритого ізомеру фотохромних молекул, який становив за порядком величини $t = 1$ пс. Відпрацьована експериментальна методика та отримані результати створюють основу для розробки прототипів оптично керованих багатофункціональних органічних нанопристроїв із заданими властивостями.

Ключові слова: фемтосекундні лазерні імпульси, суперконтинуум, фотохромні молекули, органічні нанопристрої.

Одним з перспективних напрямків розвитку нанотехнологій є органічна електроніка. Останніми роками дослідниками в цій галузі здійснюється розробка багатофункціональних пристроїв на основі фотохромних молекул: органічних сенсорів [1, 2], молекулярних дротів [3], записуючих кристалів для зберігання інформації [4], елементів оптики тощо [5]. Для створення прототипів таких пристроїв найбільш перспективними матеріалами є похідні діарилетенів [6, 7]. Молекули цих речовин мають унікальну властивість перемикатися між двома метастабільними станами при опроміненні певною довжиною хвилі, виявляючи при цьому термічну стабільність при проходженні понад 10^4 циклів.

Важливою проблемою при використанні діарилетенів як молекулярних резисторів з оптично керованим опором є покращення їх оптичного відгуку. В цьому контексті постає необхідність дослідження процесів замикавання–розмикавання фотохромного ядра у фемтосекундному діапазоні.

З появою джерел лазерних імпульсів тривалістю 10–100 фс стало можливим проведення фундаментальних спектроскопічних досліджень швидкоплинних процесів методом “збудження–зондування” [8]. Такі дослідження дають змогу виявляти залежність швидкості перемикавання молекул [9] від структури фотохромного ядра, яка впливає на швидкість релаксаційних процесів у молекулах після їх збудження. У роботі [10] було встановлено, що релаксація молекули в щільно упакованому моношарі істотно залежить від латеральних міжмолекулярних взаємодій. З огляду на вищесказане стає очевидним, що розробка експериментальних методик, які дають можливість вивчати процеси перебігу фотохромних реакцій та виявляти їх залежність від функціоналізації молекул і їх оточення, є важливою задачею для органічної оптоелектроніки.

Експериментальна частина. Для проведення вимірів з фемтосекундною часовою роздільною здатністю використовуються два ультракороткі імпульси: імпульс “збудження”, який ініціює швидкоплинні процеси, та імпульс “зондування”, який фіксує зміни, що



Рис. 1. Діаграма методу “збудження–зондування”

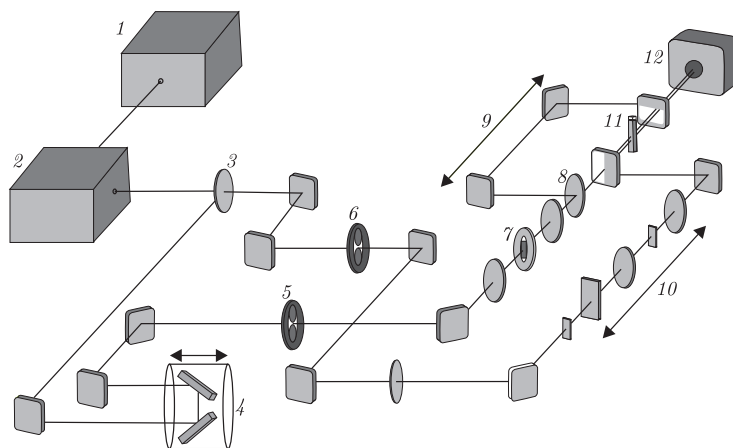


Рис. 2. Схема експериментальної установки для дослідження динаміки фотоіндукованого замикання кільця відкритого ізомеру фотохромних молекул ДПД: 1 – фемтосекундний Ti:Sapphire лазер; 2 – регенеративний підсилювач; 3 – світлоподільна пластинка; 4 – лінія затримки; 5, 6 – механічні затвори; 7 – кристал Al_2O_3 ; 8 – світлоподільна пластинка; 9 – опорний канал “зондування”; 10 – лінія генерації третьої гармоніки; 11 – зразок; 12 – спектрометр

відбулися в досліджуваному середовищі під дією імпульсу “збудження” протягом фемтосекундного інтервалу.

Як імпульс “зондування” використовувалося випромінювання із багатьма спектральними компонентами – суперконтинуум, що дало можливість отримати інформацію про процеси перемикавання в широкому оптичному діапазоні. Діаграму методу “збудження–зондування” наведено на рис. 1. Кожен часороздільний спектр, отриманий при послідовній зміні часової затримки, містить інформацію про перебіг динаміки перехідних швидкоплинних процесів у відповідні моменти часу.

Динаміку швидкоплинних процесів фотохромних молекул дифурилперфолуороциклопентенів похідних діарилетенів (ДПД) у розчині етанолу досліджували на експериментальній установці, схему якої наведено на рис. 2.

Випромінювання Ti:Sapphire лазера (Coherent Mira-900F) забезпечувалося Центром колективного користування при Інституті фізики НАН України “Лазерний фемтосекундний комплекс”. Вихідні характеристики лазерного випромінювання: мінімальна тривалість імпульсу 100 фс, частота повторення лазерних імпульсів 76 МГц, пікова потужність $P_{\text{пик}} = 65$ кВт.

Випромінювання “зондування” – 450–700 нм, генерувалося у кристалі Al_2O_3 при накачці імпульсами регенеративного підсилювача на довжині хвилі 800 нм. Як випромінювання “збудження” використовували третю гармоніку Ti:Sapphire лазера, 266 нм, що відповідає довжині хвилі, на якій відбувається замикання відкритого ізомеру.

Часове розділення імпульсів збудження і зондування реалізовувалося за рахунок використання моторизованої лінії затримки, “M-531.DD” (“Physik Instrumente” (PI), Німеччина)

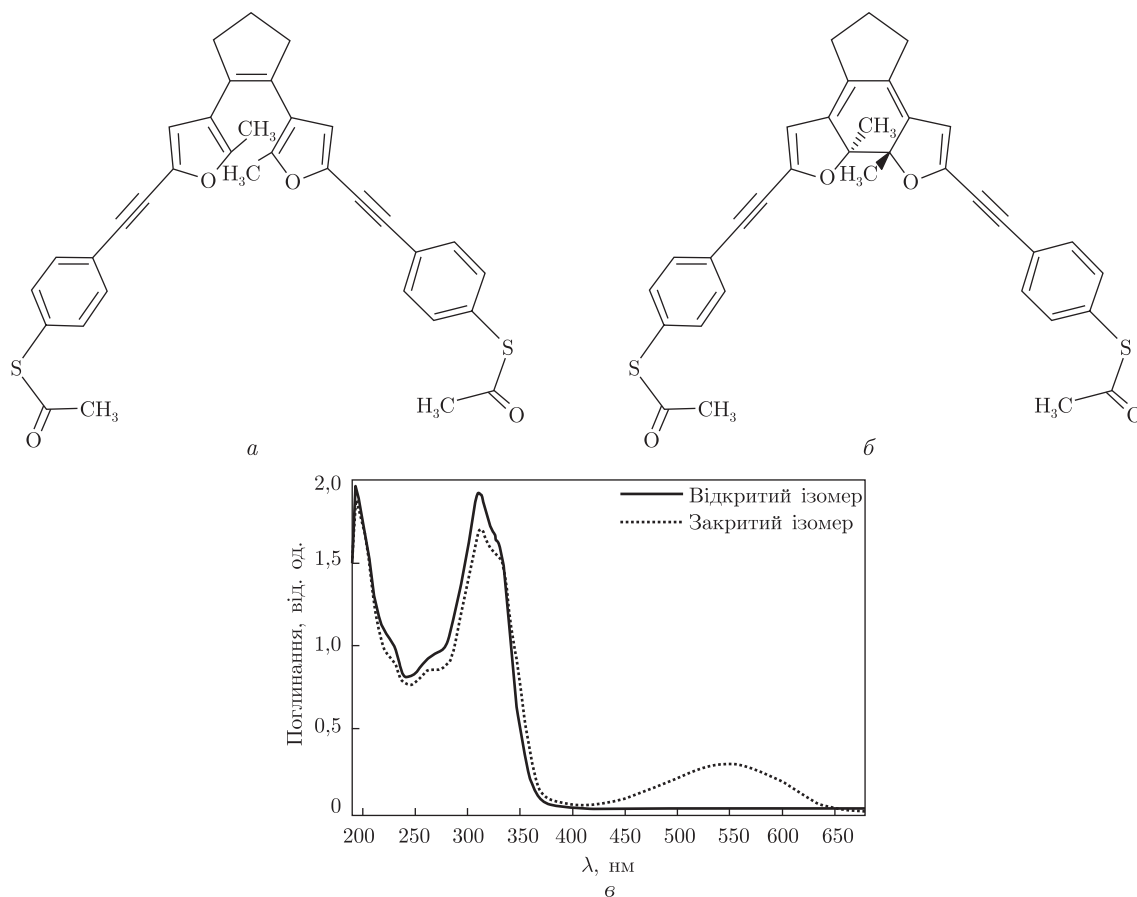


Рис. 3. Структурна формула молекули ДПД: відкритий (а) та закритий (б) ізомери, а також відповідні спектри поглинання (в)

з мінімальним апаратним кроком 0,67 фс. Величину середньої потужності (до 10 Вт) визначали за допомогою вимірювача потужності лазерного випромінювання “Field Master GS” — “LM-10” (Coherent). Спектри пропускання реєстрували спектрометром “Imaging Spectrograph SP-2558”, технічні характеристики якого давали можливість одночасно реєструвати два інформаційні канали: опорне випромінювання “зондування” та основне випромінювання “зондування”. Процес вимірювань було автоматизовано за допомогою програмно-апаратного забезпечення, розробленого співробітниками комплексу [11], що дало можливість скоротити час одного циклу вимірювань, підвищити точність та значно спростити обробку отриманих результатів.

Фотохромні молекули ДПД було синтезовано в університеті Констанцу (Німеччина) групою доктора Т. Хуна. Структурну формулу молекули діарилетену відкритого (а) та закритого (б) ізомерів, а також відповідні спектри поглинання (в) наведено на рис. 3. Опромінення молекул ДПД ультрафіолетовим випромінюванням (240–340 нм) викликає замикання фотохромного ядра. Зворотна реакція розмикання ядра молекули ДПД відбувається при опроміненні на довжині хвилі в діапазоні 450–650 нм.

Об’єктом дослідження були молекули ДПД, розчинені в етанолі з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-5}$ М. Розчин прокачувався з буферного об’єму крізь кварцову проточну кювету з діаметром серцевини 2 мм за допомогою перистальтичного насоса (об’єм прокачування

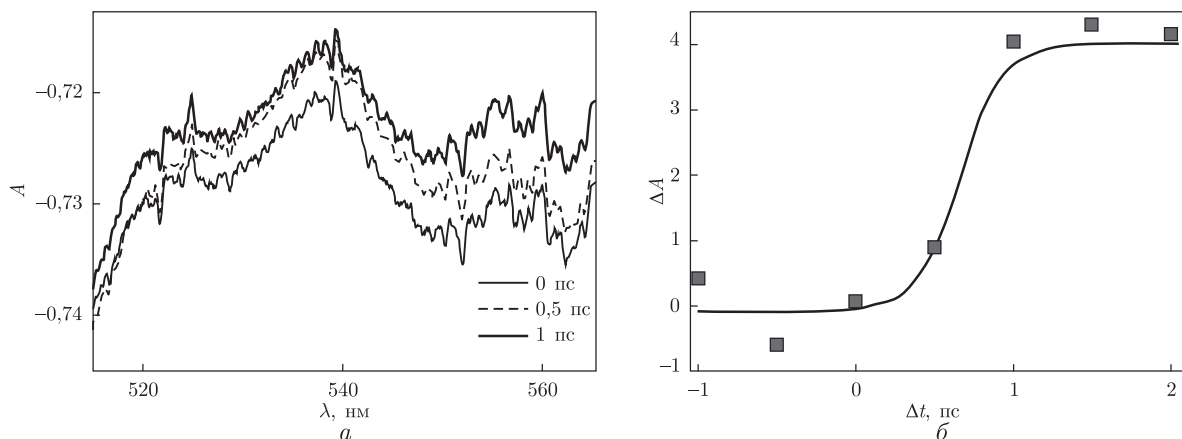


Рис. 4. Часороздільні спектри (а) та часовий профіль (б) зміни наведеного поглинання фотохромних молекул (закритий ізомер) в розчині етанолу

двигуна $Q = 2$ мл/с). Вплив випромінювання “збудження” зумовлював збільшення кількості молекул у закритій формі в розчині, що призводило до падіння інтенсивності ефективного сигналу. Щоб уникнути накопичення молекул ДПД у закритій формі під час процесу “збудження–зондування”, розчин молекул, що містив суміш відкритих і закритих ізомерів, прокачувався крізь буферний об’єм. Далі розчин опромінювався галогеновою лампою Schott KL 1500 LCD ($\lambda = 400 \div 2500$ нм, $P = 150$ Вт), що викликало зворотну реакцію – розмикання кільця молекул ДПД. Дослідження проводили при кімнатній температурі – $22 \pm 0,2$ °С.

Результати та обговорення. Експериментально отримані часороздільні спектри наведеного поглинання фотохромних молекул ДПД при різних значеннях часової затримки між імпульсами “збудження” та “зондування” зображено на рис. 4, а, параметри лазерної накачки: $\lambda_{\text{ршп}} = 266$ нм, $\tau_{\text{ршп}} = 140$ фс.

Для апроксимації експериментальних результатів використовували функцію Больцмана:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(t-t_0)/dt}} + A_2, \quad (1)$$

де A_1 – початкове значення; A_2 – кінцеве значення; t_0 – центр; dt – часова константа. Кількість ітерацій 400. Було проведено три серії експериментів. Часовий профіль наведеного поглинання фотохромних молекул ДПД подано на рис. 4, б.

Величину зміни оптичної густини ΔA розчину розраховували за формулою

$$\Delta A = -\ln\left(\frac{I_{\text{зз}}^{\text{осн}} - I_{\text{збуд}}^{\text{осн}}}{I_{\text{зз}}^{\text{оп}} - I_{\text{збуд}}^{\text{оп}}}\right) + \ln\left(\frac{I_{\text{зонд}}^{\text{осн}} - I_{\text{фон}}^{\text{осн}}}{I_{\text{зонд}}^{\text{оп}} - I_{\text{фон}}^{\text{оп}}}\right), \quad (2)$$

де $I_{\text{зз}}^{\text{осн}}$ – інтенсивність основного каналу випромінювання “зондування” при одночасному опроміненні випромінюванням “збудження” та “зондування”; $I_{\text{зз}}^{\text{оп}}$ – інтенсивність опорного каналу “зондування” за аналогічних умов; $I_{\text{збуд}}^{\text{осн}}$ – інтенсивність випромінювання “збудження” без опромінення випромінюванням “зондування”; $I_{\text{збуд}}^{\text{оп}}$ – інтенсивність опорного каналу “зондування” за аналогічних умов; $I_{\text{зонд}}^{\text{осн}}$ – інтенсивність основного каналу випромінювання “зондування”; $I_{\text{зонд}}^{\text{оп}}$ – інтенсивність опорного каналу випромінювання “зондування”; $I_{\text{фон}}^{\text{осн}}$ – інтенсивність фонового випромінювання основного каналу; $I_{\text{фон}}^{\text{оп}}$ – інтенсивність фонового випромінювання опорного каналу.

За рахунок зміни часового розділення між імпульсами зареєстровано зміну стану фотохромної системи при проходженні реакції замикання. В момент часу $\Delta t = 0$ пс імпульси “зондування” потрапляли на зразок одночасно з імпульсами “збудження”, тому рівень сигналу наведеного поглинання не змінювався. В наступні моменти часу при затримці в $\Delta t > 0$ пс рівень сигналу наведеного поглинання зростає (див. рис. 4, *a*), що зумовлено початком перебудови електронної підсистеми фотохромного ядра. При $\Delta t = 1$ пс крива часового профілю наведеного поглинання перестає зростати, що обумовлено завершенням процесу перебудови замикання. При подальшому збільшенні часу затримки до 1,5 пс зміна часороздільних спектрів наведеного поглинання не спостерігається.

На підставі аналізу експериментальних результатів визначено час замикання фотохромного ядра молекули дифурилперфолуороциклопентену: $t = 1 \pm 0,3$ пс.

Таким чином, важливою та принциповою особливістю даної роботи є поєднання експериментальних оптико-спектральних і фемтохімічних методик, які взаємно доповнюють одна одну, завдяки чому всебічно досліджено спектральні характеристики фотохромних молекул похідних діарилетенів та динаміку швидкоплинних хімічних процесів, зокрема, визначено час фотоіндукованого замикання кільця фотохромних молекул ДПД у розчині етанолу, який становить за порядком величини 1 пс.

Відпрацьована експериментальна методика та отримані результати відкривають можливість розробки швидкодіючих органічних резисторів із оптично модульованим опором на основі похідних діарилетенів.

Робота виконана при підтримці гранту НАН України на реалізацію проекту НДР молодих учених НАН України 2015–2016, договір № 6/2015, “Фоточутливі композити з пікосекундним оптичним відгуком на основі похідних діарилетенів і наночастинок срібла та золота”.

Автори висловлюють вдячність групі доктора Т. Хуна з Університету Констанца (Німеччина) за надані зразки фотохромних молекул похідних діарилетенів та співробітникам ЦКК “Лазерний фемтосекундний комплекс” при Інституті фізики НАН України за підтримку в реалізації експерименту та обговоренні результатів.

Цитована література

1. Kim D., Jeong H., Lee H., Hwang W.-T., Wolf J., Scheer E., Huhn T., Jeong H., Lee T. Flexible Molecular-Scale Electronic Devices Composed of Diarylethene Photoswitching Molecules // *Adv. Mater.* – 2014. – **26**. – P. 3968–3973.
2. Fukaminato T., Hirose T., Doi T., Hazama M., Matsuda K., Irie M. Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – **136**, Iss. 49. – P. 17145–17154.
3. Wolf J., Eberspächer I., Groth U., Huhn T. Synthesis and Photoswitching Studies of OPE-Embedded Difurylperfluorocyclopentenes // *J. Org. Chem.* – 2013. – **78**, Iss. 17. – P. 8366–8375.
4. Kawata S., Kawata Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials // *Chem. Rev.* – 2000. – **100**. – P. 1777–1788.
5. Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches // *Chem. Rev.* – 2000. – **100**. – P. 1685–1716.
6. Ishibashi Y., Umesato T., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H. Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – **116**, Iss. 7. – P. 4862–4869.
7. Jean-Ruel H., Cooney R., Gao M., Lu C., Kochman M., Morrison C., Miller R. Femtosecond Dynamics of the Ring Closing Process of Diarylethene: A Case Study of Electrocyclic Reactions in Photochromic Single Crystals // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – **115**, Iss. 45. – P. 13158–13168.
8. Ward C. L., Elles C. G. Controlling the Excited-State Reaction Dynamics of a Photochromic Molecular Switch with Sequential Two-Photon Excitation // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – **3**. – P. 2995–3000.

9. Belfield K. D., Bondar M. V., Morales A. R., Yue X., Luchita G., Przhonska O. V. Transient Excited-State Absorption and Gain Spectroscopy of a Two-Photon Absorbing Probe with Efficient Superfluorescent Properties // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**, Iss. 20. – P. 11261–11271.
10. Snegir S. V., Marchenko A. A., Pei Y., Maurel F., Kapitanchuk O. L., Mazerat S., Lepeltier M., Léaustic A., Lacaze E. STM Observation of Open- and Closed-Ring Forms of Functionalized Diarylethene Molecules Self-Assembled on a Au (111) Surface // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – **2**. – P. 2433–2436.
11. Блонський І. В., Дмитрук І. М., Зубрільн М. Г., Кадан В. М., Коренюк П. І., Павлов І. А., Сальников В. О. Часороздільні методи для фемтофотоніки наноструктур // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – **6**, № 1. – С. 45–74.

References

1. Kim D., Jeong H., Lee H., Hwang W.-T., Wolf J., Scheer E., Huhn T., Jeong H., Lee T. Adv. Mater., 2014, **26**: 3968–3973.
2. Fukaminato T., Hirose T., Doi T., Hazama M., Matsuda K., Irie M. J. Am. Chem. Soc., 2014, **136**, Iss. 49: 17145–17154.
3. Wolf J., Eberscher I., Groth U., Huhn T. J. Org. Chem., 2013, **78**, Iss. 17: 8366–8375.
4. Kawata S., Kawata Y. Chem. Rev., 2000, **100**: 1777–1788.
5. Irie M. Chem. Rev., 2000, **100**: 1685–1716.
6. Ishibashi Y., Umesato T., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H. J. Phys. Chem. C., 2012, **116**, Iss. 7: 4862–4869.
7. Jean-Ruel H., Cooney R., Gao M., Lu C., Kochman M., Morrison C., Miller R. J. Phys. Chem. A, 2011, **115**, Iss. 45: 13158–13168.
8. Ward C. L., Elles C. G. J. Phys. Chem. Lett., 2012, **3**: 2995–3000.
9. Belfield K. D., Bondar M. V., Morales A. R., Yue X., Luchita G., Przhonska O. V. J. Phys. Chem. C., 2012, **116**, Iss. 20: 11261–11271.
10. Snegir S. V., Marchenko A. A., Pei Y., Maurel F., Kapitanchuk O. L., Mazerat S., Lepeltier M., Léaustic A., Lacaze E. J. Phys. Chem. Lett., 2011, **2**: 2433–2436.
11. Blonsky I. V., Dmitruk I. M., Zubrilyn M. G., Kadan V. M., Korenyuk P. I., Pavlov I. A., Salnikov V. O. Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies, 2008, **6**, No 1: 45–74 (in Ukrainian).

Інститут фізики НАН України, Київ
 Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
 НАН України, Київ

Надійшло до редакції 24.07.2015

**А. А. Ходько, С. В. Снегир, В. В. Хоменко, О. Д. Мамута,
 В. С. Войцехович, Н. М. Качалова**

Фемтосекундная спектроскопия наведенного поглощения в фотохромных молекулах производных диарилэтен

Інститут фізики НАН України, Київ
 Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйка НАН України, Київ

Исследована динаміка наведенного поглинання фотохромних молекул дифурилперфолуороциклопентенов производных диарилэтен в растворе этанола под действием лазерного излучения фемтосекундной длительности методом “накачки–зондирования”. Определено время переключения открытого изомера фотохромных молекул, которое по порядку величины составило $t = 1$ пс. Разработанная экспериментальная методика и полученные результаты являются основой для создания прототипов оптически управляемых многофункциональных органических наноприборов с заданными свойствами.

Ключевые слова: фемтосекундные лазерные импульсы, суперконтинуум, фотохромные молекулы, органические наноприборы.

A. A. Khodko, S. V. Snegir, V. V. Khomenko, O. D. Mamuta,
V. S. Voitsechovych, N. M. Kachalova

Femtosecond transient absorption spectroscopy of photochromic diarylethene derivatives

Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

Ultrafast ring-closing dynamics of photochromic molecules (i.e., difurylethene-based diarylethene derivatives) in ethanol solution was investigated by the femtosecond time-resolved pump-probe spectroscopy. The transition time from open to closed isomers is close to $t = 1$ ps. The verified experimental technique and the obtained results can be considered as a basis for the design of optically managed multifunctional organic nanodevices with specified parameters.

Keywords: femtosecond laser pulses, supercontinuum generation, photochromic molecules, organic nanodevices.